

Zur Poly- und Pseudomorphie in dünnen Aufdampfschichten

Von HEINZ LÜDEMANN

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **12 a**, 226—228 [1957]; eingegangen am 22. Januar 1957)

Bei der Untersuchung dünner TiCl_3 - und CsCl -Schichten, die normalerweise im CsCl -Gittertyp kondensieren, zeigte sich, daß sie auf Einkristallspaltflächen von Alkalihalogeniden des NaCl -Typs im fremden Gittertyp der Unterlage aufwachsen.

Während sich der *Gittertyp* der Schichten dem der Unterlage angleicht, ergeben sich auch in den dünnsten Schichten von höchstens wenigen Å Dicke keine Hinweise für eine Angleichung der *Gitterkonstanten*.

Beim Tempern wandeln sich die äußeren Teile der im NaCl -Typ aufgewachsenen Schichten in den CsCl -Typ um. Die Kristallite im Kontaktgebiet mit der Unterlage behalten jedoch den NaCl -Gittertyp bei.

I. Zur Polymorphie in dünnen Aufdampfschichten

1. Vorbemerkung

Während die Aufdampfschichten verschiedener Substanzen, die normalerweise im CsCl -Typ kristallisieren, auf Einkristallspaltflächen von Alkalihalogeniden des NaCl -Typs im fremden Gittertyp der Unterlage aufwachsen, soll das TiCl_3 auf NaCl eine Ausnahme bilden und nicht den Gittertyp der Unterlage annehmen, sondern in seinem normalen CsCl -Typ kondensieren¹. Diese Sonderstellung wird mit einer guten Übereinstimmung der Ionenanordnungen in Schicht und Unterlage begründet, die den CsCl -Typ begünstigt.

Rechnet man die Abweichungen der Ionenabstände in Schicht und Unterlage für verschiedene Kombinationen (CsCl , CsBr , CsJ , TiCl_3 , TiBr , TiJ auf LiF , NaCl , KCl , KBr , KJ) nach, so bemerkt man jedoch, daß TiCl_3 auf NaCl in dieser Hinsicht keine Sonderstellung einnimmt: Beim CsBr , das auf KCl den fremden Gittertyp der Unterlage annimmt, liegen praktisch die gleichen Abstands differenzen vor und auch die Radienquotienten r^+/r^- von TiCl_3 und CsBr unterscheiden sich kaum. Außerdem gibt es mehrere Kombinationen, bei denen die Übereinstimmung der Ionenabstände noch besser ist als bei TiCl_3 auf NaCl (z. B. CsJ auf KBr , TiBr auf NaCl u. a.).

Diese Situation veranlaßte uns zur Untersuchung des Wachstums dünner TiCl_3 -Schichten.

2. Beschreibung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die Schichten wurden in der bereits früher beschriebenen Weise^{2,3} im Objektraum der Elektronenbeugungsanlage bei einem Restgasdruck von $1-4 \cdot 10^{-5}$ Torr aufgedampft und während der Kondensation fortlaufend untersucht. Die Beschleunigungsspannung betrug stets 50 kV. Die Beobachtung erfolgte im allgemeinen im $[110]$ -Azimut der Unterlage. Kontrollen wurden im $[100]$ - und $[210]$ -Azimut vorgenommen. Ein Einfluß des Elektronenstrahls auf das Wachstum der Schicht wurde auch bei diesen Versuchen nicht beobachtet. Zu erwähnen ist noch, daß bei den vorliegenden Experimenten der Kristallheizofen vor jeder Bedampfung durch zwei- bis vierstündiges Ausglühen im Hochvakuum bei $500-600^\circ\text{C}$ gründlich gereinigt wurde und die Bohrung der zwischen Präparat und Verdampfungsschiffchen befindlichen Aufdampfblende so bemessen ist, daß der Aufdampfstrahl direkt nur auf die Kristallunterlage, nicht aber auf die Ofenwand treffen kann. Auf diese können nur gestreute und z. B. an der Unterlage reflektierte Teilchen der Schichtsubstanz gelangen.

a) TiCl_3 auf NaCl

Die Untersuchungen ergaben bei einer Aufdampfgeschwindigkeit von $\leq 1 \text{ Å/sec}$, daß die TiCl_3 -Schichten entgegen der Beobachtung von SCHULZ auf NaCl -Spaltflächen von Zimmertemperatur im fremden NaCl -Gittertyp der Unterlage kondensieren. Das Beugungsdiagramm einer derartigen Schicht ist in Abb. 1a* wiedergegeben. Neben den Reflexen von Schicht und Unterlage sind noch solche vorhanden, die auf Mehrfachstreuung zwischen beiden zurückzuführen sind.

¹ L. G. SCHULZ, Acta Cryst. **4**, 487 [1951].

² H. LÜDEMANN, Z. Naturforsch. **9 a**, 252 [1954].

³ H. LÜDEMANN, Z. Naturforsch. **11 a**, 935 [1956].

* Abb. 1 und 2 auf Tafel S. 226 a.

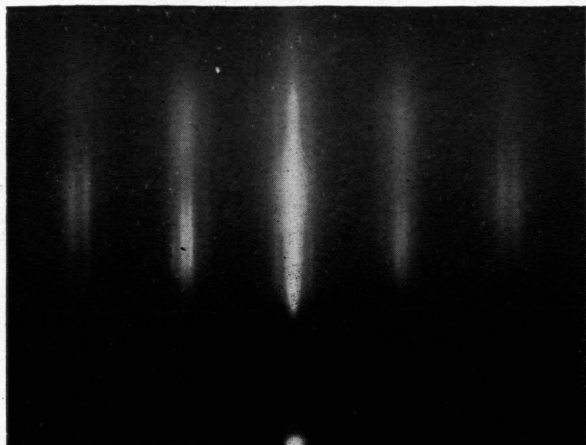


Abb. 1 a.

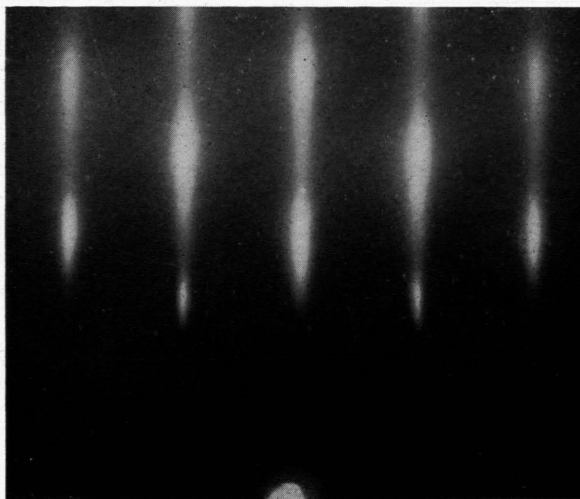


Abb. 2 a.

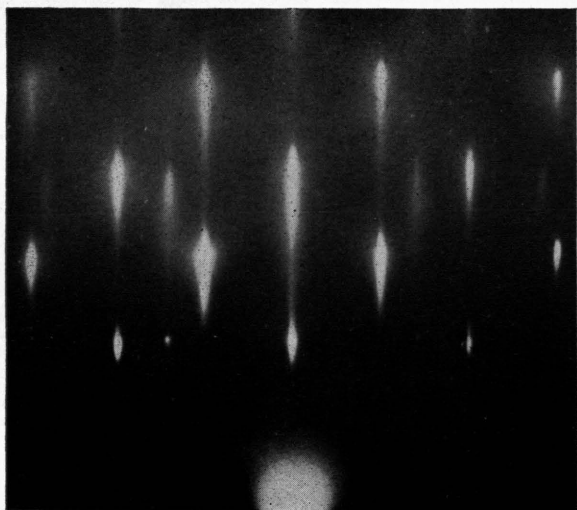


Abb. 1 b.

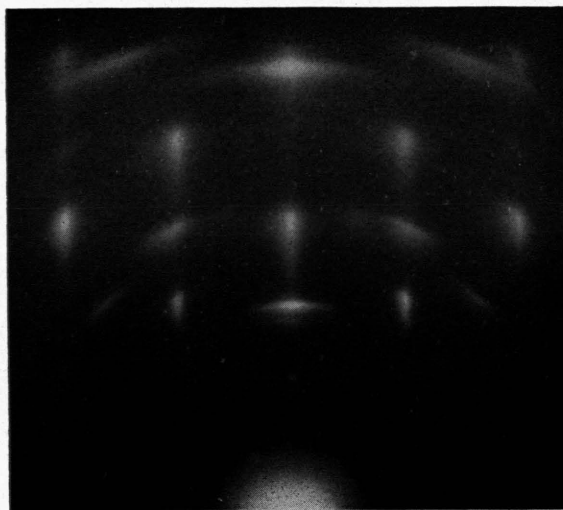


Abb. 2 b.

Abb. 1. Interferenzdiagramme einer bei Zimmertemperatur auf NaCl aufgedampften TiCl_3 -Schicht. $[110]$ -Azimut der Unterlage. a) Mittlere Schichtdicke: höchstens wenige Å. Die ersten Kristallite der Schicht wuchsen im fremden NaCl-Gittertyp der Unterlage achsenparallel zu ihr auf. b) Mittlere Schichtdicke: etwa 100 Å. Die nachfolgenden Schichtbausteine haben sich im CsCl-Gittertyp angelagert.

Abb. 2. Interferenzdiagramme einer im Mittel etwa 200 Å dicken, auf eine NaCl-Spaltfläche von Zimmertemperatur aufgedampften CsCl-Schicht. $[110]$ -Azimut der Unterlage. a) Schicht nach Beendigung des Aufdampfens. Sie ist vollständig im NaCl-Gittertyp der Unterlage aufgewachsen. b) Dieselbe Schicht ist zwei Minuten lang bei ca. 40°C getempert worden. Es sind die Reflexsysteme beider Gittertypen erkennbar. Beim weiteren Tempern verschwinden die zum NaCl-Typ gehörenden Interferenzpunkte vollständig.

Aus der Strichform der Reflexe^{4,5} und ihrer Schärfe kann geschlossen werden, daß die Schichtkristallite parallel zur Unterlage mehrere 100 Å, senkrecht dazu jedoch höchstens wenige Å ausge dehnt sind. Die aus der verdampften Substanzmenge abgeschätzte mittlere Schichtdicke liegt in der gleichen Größe.

Die Abstände der Striche, die sowohl im [110]- als auch [100]-Azimut der Unterlage ausgemessen wurden, sind nicht zu verstehen, wenn die Schichten im CsCl-Typ kondensieren, aber sofort erklärbar, wenn man eine Kristallisation der sehr dünnen Schichten im NaCl-Gittertyp annimmt.

Beim weiteren Bedampfen dieser dünnen TiCl-Schichten lagerten sich die nachfolgenden Bausteine stets im arteigenen CsCl-Gittertyp⁶ an. Das Interferenzbild einer solchen Schicht zeigt Abb. 1 b. Man erkennt zwei Reflexsysteme, die auf Kristallite mit zwei um 90° gegeneinander gedrehte Orientierungen⁶ zurückzuführen sind. Es gelang nicht, TiCl bei Zimmertemperatur und der angegebenen Aufdampfgeschwindigkeit in dickeren Schichten im NaCl-Typ niederzuschlagen, während in Parallelversuchen z. B. bei TiCl auf KBr und KCl sowie CsCl auf NaCl Schichten bis zu Dicken von z. Tl. mehreren 100 Å im NaCl-Gittertyp hergestellt werden konnten.

b) CsCl auf NaCl u. a.

Im Temperaturbereich von 20 bis 350° C (oberhalb 350° C dampften die CsCl-Schichten bereits so schnell von der Unterlage wieder ab, daß die Anfertigung photographischer Aufnahmen nicht möglich war) kondensierten die ersten Lagen von CsCl-Aufdampfschichten ebenfalls stets im fremden NaCl-Typ achsenparallel zur Unterlage.

Der weitere Aufbau der Schicht hing sehr stark von den Aufdampfbedingungen ab: Bei Zimmertemperatur der Unterlage und Aufdampfgeschwindigkeiten von einigen Å/sec wuchsen die Schichten im NaCl-Typ weiter (mittlere Schichtdicken: bis zu etwa 1000 Å). Bei höheren Aufdampfgeschwindigkeiten (einige 10–100 Å/sec) und damit stärkerer

Heizung der Verdampfungsquelle (Tantalschiffchen) kondensierten die Schichten oberhalb gewisser Dicken (einige 10–100 Å) im CsCl-Typ⁶.

Dampfte man die CsCl-Schichten so langsam auf (einige Å/sec), daß sie durchgehend im NaCl-Gittertyp kristallisierten (s. Abb. 2 a) und temperte sie dann anschließend bei Temperaturen unter 100° C, so wandelte sich das Gitter in den arteigenen CsCl-Typ um (s. Abb. 2 b). Es entstand dabei jedoch eine andere Orientierung⁷ als die beim Aufwachsen in dickeren Schichten beobachtete⁶.

Durch den relativ hohen Dampfdruck des CsCl dampften die Schichten bei Unterlagetemperaturen über 100° C bereits merklich wieder ab. Auch dieser Abdampfvorgang wurde mittels der Interferenzdiagramme fortlaufend untersucht. Es zeigte sich dabei, daß sich das Gitter der vorher bei Temperaturen unter 100° C getemperten Schichten nur außerhalb eines gewissen Bereiches vor der Unterlage in den CsCl-Typ umgewandelt hatte, im Kontaktgebiet mit der Unterlage aber der artfremde NaCl-Typ bis zum Abdampfen beibehalten wurde.

Neben der ausführlichen Untersuchung von CsCl auf NaCl wurden bei einigen anderen Schicht-Unterlage-Kombinationen Stichproben durchgeführt. Es wurden aufgedampft:

CsCl auf LiF, KCl und KJ

bei Zimmertemperatur und 100° C,

CsBr auf KCl

bei Zimmertemperatur, 100 und 200° C,

TiCl auf KBr⁸ und KCl

bei Zimmertemperatur und 120° C.

In allen genannten Kombinationen wurde der gleiche Schichtaufbau wie bei CsCl auf NaCl beobachtet. Eine Temperung wurde bei ihnen nicht vorgenommen.

II. Zur Pseudomorphie in dünnen Aufdampfschichten

Da die meisten unserer Interferenzaufnahmen der dünnsten TiCl-Schichten (s. Abb. 1 a) Reflexe von Schicht und Unterlage enthalten, war bei ihnen eine

F. KIRCHNER u. H. RAETHER, Phys. Z. **30**, 510 [1932].

⁵ H. RAETHER, Handb. Physik **32**, 443 [1956]; dort auch weitere Literatur.

⁶ Orientierung: $(110)_s \parallel (001)_u$ und $(001)_s \parallel [110]_u$ bzw. $[110]_u \cdot s = \text{Schicht}, u = \text{Unterlage}$.

⁷ Orientierung: $(111)_s \parallel (001)_u$ und $[112]_s \parallel [110]_u$ bzw. $[110]_u$.

⁸ PASHLEYS Beobachtung⁹ beider Gittertypen (NaCl-Typ überwiegt den CsCl-Typ) in einer etwa 100 Å dicken, bei 120° C auf KBr aufgedampften TiCl-Schicht entspricht unserem Untersuchungsbefund bei Aufdampfgeschwindigkeiten von einigen 10 Å/sec. Bei kleineren Aufdampfgeschwindigkeiten (etwa einige Å/sec) erhielten wir auch in dickeren Schichten (≤ 500 Å) nur zum NaCl-Typ gehörige Reflexe. Hervorzuheben ist, daß die ersten Lagen der Schichten aber in jedem Falle im NaCl-Typ aufwuchsen.

⁹ D. W. PASHLEY, Proc. Phys. Soc., Lond. A **65**, 33 [1952].

relative Gitterkonstantenbestimmung möglich. Durch Auswertung der Photoplatten und Photometerkurven wurde für die dünnen, im fremden Gittertyp der Unterlage auf NaCl-Spaltflächen aufgewachsenen TiCl-Schichten der Wert

$$a_{\text{TiCl}}^{\circ} = 6,09 \pm 0,06 \text{ \AA},$$

bezogen auf die Gitterkonstante des NaCl

$$a^{\circ} = 5,628 \text{ \AA}$$

ermittelt. Während sich der *Gittertyp* der Schichtsubstanz dem der Unterlage angleicht (Polymorphie), ist also eine Angleichung der *Gitterkonstanten* (Pseudomorphie) nicht zu beobachten, obgleich sie im vorliegenden Falle bei den sehr dünnen Schichten und geringen Gitterkonstantendifferenzen ($\approx +8\%$) nach der Theorie von FRANK und v. D. MERWE¹⁰ erfolgen sollte. Alle vorliegenden Ergebnisse fremder und eigener Untersuchungen weisen vielmehr darauf hin, daß diese Theorie zur Deutung des Wachstums dünner Aufdampfschichten nicht ausreicht. Die nach ihr bei geringen Gitterkonstantendifferenzen (≤ 9 bzw. 14%) in dünnsten Schichten zu erwartende Pseudomorphie ist auch bei anderen Kombinationen bisher in keinem Falle nachgewiesen worden (siehe z. B. l. c.^{5, 11}, dort auch weitere Literatur).

Ebenfalls ergaben sich keinerlei Anzeichen für die Existenz der geforderten kritischen Gitterkonstantendifferenz zwischen Schicht und Unterlagensubstanz¹⁰, bei deren Überschreiten eine Schicht nicht mehr azimutal orientieren, sondern willkürlich aufwachsen sollte. Die Experimente zeigen, daß eine gute Übereinstimmung der Gitterkonstanten keineswegs die entscheidende Voraussetzung für eine azimutale Orientierung der Schichtkristallite ist. Alkalihalogenidschichten wachsen z. B. auf Glimmer- und di-

verse isotype Unterlagen^{1-3, 12-14} bei Variation der Gitterkonstantendifferenz von -43% bis $+90\%$ im Temperaturbereich von $20-500^{\circ}\text{C}$ in einkristallinen Orientierungen auf.

Es wurde (s. z. B. Anm.¹²) versucht, das Schichtwachstum durch Anlagerung von größeren, im Dampfraum vor der Unterlage gebildeten und aus mehreren Schichtbausteinen bestehenden Aggregaten zu deuten. Die vorliegende Erscheinung der Polymorphie sowie die Entstehung von Kristalliten, die z. B. mit (110)-Ebenen des NaCl-Gitters auf Würfelflächen der Unterlage aufwachsen³, und auch die Zwillingsbildung der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ^{2, 3, 15} legen jedoch die Vermutung nahe, daß die zweiatomigen Alkalihalogenidmoleküle der Dampfphase direkt auf die Unterlage auftreffen und dort kondensieren, ohne daß vorher dreidimensionale Aggregate aus gleichartigen Schichtbausteinen entstehen. Die vorstehend genannten Untersuchungsbefunde wären gegenwärtig nicht verständlich, wenn die Schichten durch solche Aggregate aufgebaut würden.

Insgesamt folgt aus den bisher vorliegenden Untersuchungsbefunden, daß Gitterkonstanten- und Symmetriebetrachtungen nicht ausreichen, um die komplizierten Erscheinungen des Kristallwachstums zu erklären. Es scheint notwendig zu sein, für jeden Fall die Wechselwirkung der auftreffenden Schichtbausteine mit der Unterlage gesondert zu berechnen.

Diese Untersuchungen wurden im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. H. RAETHER, danke ich vielmals für die Anregung und ständige wohlwollende Förderung der Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich dafür zu danken, daß sie diese Untersuchungen durch Gewährung einer finanziellen Beihilfe und Überlassung verschiedener Geräte ermöglichte.

¹⁰ F. C. FRANK u. J. H. v. D. MERWE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **189**, 216 [1949].

¹¹ D. W. PASHLEY, Adv. Phys. **5**, 173 [1956].

¹² L. G. SCHULZ, Acta Cryst. **5**, 130 [1952].

¹³ N. D. LISGARTEN, Trans. Faraday Soc. **50**, 684 [1954].

¹⁴ E. BAUER, Z. Kristallogr. **107**, 265 [1956].

¹⁵ H. LÜDEMANN, Z. Kristallogr. [1957], im Druck.